

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$, где $x = 0$ ат. %; 0.03 ат. %; 0.05 ат. % при высоких давлениях от 16 ГПа до 50 ГПа. Целью наших исследований было узнать влияние концентрации цинка на смещение давлений возможных фазовых переходов в область больших давлений.

Было измерено электросопротивление твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$, где $x = 0$ ат. %; 0.03 ат. %; 0.05 ат. % при давлениях от 16 ГПа до 50 ГПа. Измерения проводились при увеличении, а затем уменьшении давления при комнатной температуре. Для генерации давлений использовали камеру высокого давления с наковальнями типа «закруглённый конус - плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов "карбонадо". Эти алмазы – хорошие проводники электрического тока, что позволяет измерять барические и температурные зависимости сопротивления образца, помещенного между наковальнями, используя их в качестве контактов [3].

В ходе эксперимента получены данные о временной зависимости электросопротивления при различных фиксированных давлениях. В результате были определены характерные времена релаксации электросопротивления в изученном диапазоне давлений. По характеру изменения времени релаксации можно судить о возможных структурных изменениях образца. На *рис. 1* показаны области нестабильности кристаллической решетки, которые указывают на структурные изменения твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$, где $x = 0$ ат. %; 0.03 ат. %; 0.05 ат. %.

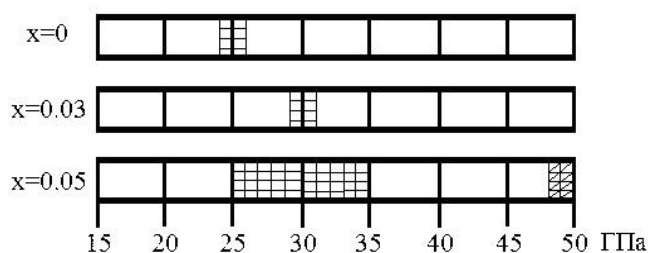


рис. 1 Барические области изменений электрических свойств соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$

При первом цикле нагружения в диарсениде кадмия в области (30 ± 1) ГПа наблюдаются структурные изменения. Дальнейшее циклирование приводит к смещению области перехода до 25 ГПа. В твердом растворе $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{As}_2$ изменения происходят в области 30 ГПа и дальнейшее циклирование не приводит к заметному смещению области структурных изменений, область фазового перехода сохраняет свое положение. При увеличении содержания цинка до 0.05 ат. % наблюдаемый фазовый переход в области 30 ГПа становится менее выраженным, а при давлениях выше 48 ГПа наблюдается новая область структурных изменений.

Легирование диарсенида кадмия цинком приводит к упрочнению решетки и увеличению области давлений структурных изменений. Из полученных нами данных для соединения с концентрацией цинка $x = 0.05$ ат. % нельзя точно выделить границы фазового перехода в области 25 – 35 ГПа. Данное соединение демонстрирует новый фазовый переход при давлениях выше 48 ГПа. Мы предполагаем, что такая концентрация цинка приводит к более серьезным изменениям, чем просто занятие вакантных мест в комплексах As-As.

Список публикаций:

- [1] Моллаев А.Ю. и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2009. Т. 43. вып. 6. С. 730-734.
- [2] Mollaev A. Yu. et al. // *Inorganic Materials*. 2003. Vol. 39. No. 8. P. 780–782.
- [3] Яковлев Е.Н., Степанов Г.Н., Бибеев, К.Х. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 1972. Т. 16. № 4. С. 240–242.

Колебательный спектр VIII, IV, II и XI фаз льда

Шайкомалова Елена Сергеевна

Кемеровский государственный университет

Журавлев Юрий Николаевич, д.ф.-м.н.

L6930@mail.ru

Помимо того, что лед является ключевым компонентом земной коры и мантии, на ее поверхности и в атмосфере он играет решающую роль в круговороте воды и определении климата. В связи с этим лед привлекает большой научный интерес и является одной из самых активно изучаемых конденсированных сред [1]. Однако, в отличие от льда Ih, хорошо изученного и широко распространенного на нашей планете, существуют и другие фазы, исследование которых важно для астрофизики, в частности при анализе ледяных гигантов, примерами которых в нашей Солнечной системе являются Уран и Нептун. Проведение экспериментов затрудняется необходимостью работы в области низких температур и высоких давлений, с чем помогают справиться современные методы компьютерного моделирования.

Целью настоящей работы является первопринципное изучение колебательного спектра VIII, IV, II и XI фаз льда при помощи программного пакета CRYSTAL14 [2]. Метод Хартри-Фока вместе с теорией функционала плотности DFT в форме гибридного функционала B3LYP позволяют проводить квантово-химические расчеты с хорошей точностью, сводя многоэлектронное уравнение Шредингера к системе одноэлектронных уравнений. В качестве базисного набора локализованных функций был выбран _3-1p1G и O_6-2111d1G, хорошо зарекомендовавший себя ранее [3].

Методы ИК спектроскопии являются эффективными для проведения химического анализа, изучения строения и состава вещества [4]. Так, в спектре IV фазы (рис.1) наибольшая интенсивность приходится на колебания с частотами $\nu_2=3081\text{ см}^{-1}$, $\nu_3=3041\text{ см}^{-1}$, $\nu_4=2913\text{ см}^{-1}$ (нумерация слева направо согласно подписанным значениям на рисунке): $I_2=2720\text{ km/mol}$ (91%), $I_3=2978\text{ km/mol}$ (принято за 100%), $I_4=2284\text{ km/mol}$ (77%). Также заметны низкочастотные колебания с частотой $\nu_8=275\text{ см}^{-1}$ и интенсивностью 4%, характеризующие саму кристаллическую решетку и колебания молекул в ней.

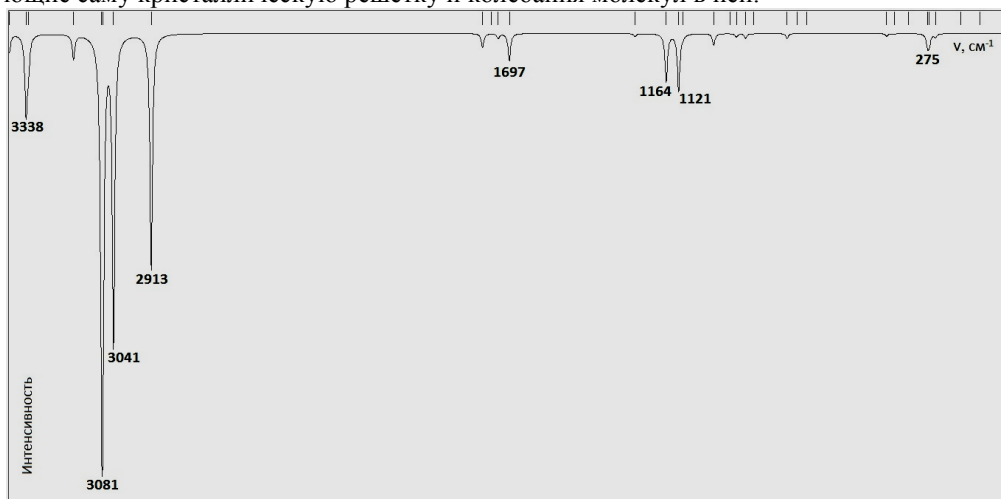


рис.1 Колебательный спектр монокристалла IV фазы льда

Аналогичные результаты для наиболее выраженных пиков интенсивности VIII, II и XI фаз, помимо IV, представлены в таблице:

IV		VIII		XI		II	
Интенсивность, %	Частота, см^{-1}	Интенсивность, %	Частота, см^{-1}	Интенсивность, %	Частота, см^{-1}	Интенсивность, %	Частота, см^{-1}
25	3338	100	3469	93	3181	33	3913
92	3081	51	3345	100	3105	15	3881
100	3041	13	1584	39	3062	96	3737
77	2913	47	751	6	1687	44	3483
8	1697	4	237	5	1195	44	3437
15	1164			14	1127	100	3336
17	1121			10	1054	17	1645
4	275			3	314	21	987
						15	496

Здесь за 100% приняты максимальные интенсивности: 4239 km/mol для XI, 5039 km/mol для VIII, 6491 km/mol для II фаз. Молярная теплоемкость и энтропия исследуемых фаз соответственно равны: для IV фазы 88,07 Дж/(моль*К) и 72,28 Дж/(моль*К), для XI 92,04 Дж/(моль*К) и 87,09 Дж/(моль*К), для VIII 98,07 Дж/(моль*К) и 72,04 Дж/(моль*К), для II 334,6 Дж/(моль*К) и 306,25 Дж/(моль*К).

Таким образом, в результате расчетов методами компьютерного моделирования были получены спектры VIII, IV, II и XI фаз льда, позволяющие провести их идентификацию по наличию характерных полос. Также были рассчитаны такие важные термодинамические параметры, как молярная теплоемкость и энтропия.

Список публикаций:

- [1] Engel E. A., Monserrat B. and Needs R.J. // *The Journal of chemical physics*. 2015. № 143. P. 1-9.
- [2] Dovesi, R. CRYSTAL14 User's Manual / Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. [et al.] // Torino: University of Torino. 2014.
- [3] Шайкомалова Е.С. // *Образование, наука, инновации: вклад молодых исследователей – материалы XI (XLIII) Международной научно-практической конференции*. 2016. № 17. С. 328-330.
- [4] Fukazawa H. and Mae S. // *Physics of Ice Core Records*. Hokkaido University Press, 2000, Sapporo. P. 25-42.